

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

YAGI et al
December 4, 2003
BSKB, LLP
703-205-8000
1403-0259P
2012

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2002年12月4日
Date of Application:

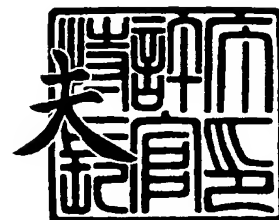
出願番号 特願2002-352997
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP 2002-352997]

出願人 住友ゴム工業株式会社
Applicant(s):

2003年11月13日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井 康



出証番号 出証特2003-3093977

【書類名】 特許願

【整理番号】 JP-13734

【提出日】 平成14年12月 4日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 C08C 19/00

【発明の名称】 タイヤトレッド用ゴム組成物およびそれを用いた空気入りタイヤ

【請求項の数】 4

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県神戸市中央区脇浜町 3 丁目 6 番 9 号 住友ゴム工業株式会社内

【氏名】 八木 則子

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県神戸市中央区脇浜町 3 丁目 6 番 9 号 住友ゴム工業株式会社内

【氏名】 村岡 清繁

【特許出願人】

【識別番号】 000183233

【氏名又は名称】 住友ゴム工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100065226

【弁理士】

【氏名又は名称】 朝日奈 宗太

【電話番号】 06-6943-8922

【選任した代理人】

【識別番号】 100098257

【弁理士】

【氏名又は名称】 佐木 啓二

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001627

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9300185

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

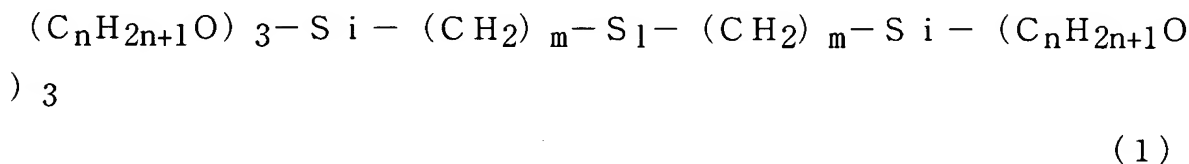
【発明の名称】 タイヤトレッド用ゴム組成物およびそれを用いた空気入りタイヤ

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 不飽和結合を有する有機化合物をグラフト共重合した天然ゴムを 5 重量%以上含むゴム成分 100 重量部、窒素吸着比表面積が $100 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ のシリカ 5～150 重量部およびシランカップリング剤からなるタイヤトレッド用ゴム組成物であって、前記シランカップリング剤の含有量が前記シリカ重量の 1～20 重量%であるタイヤトレッド用ゴム組成物。

【請求項 2】 前記天然ゴム中のタンパク質が窒素含有率において 0.10 重量%以下である請求項 1 記載のタイヤトレッド用ゴム組成物。

【請求項 3】 前記シランカップリング剤が下記化学式 (1) を満足する請求項 1 または 2 記載のタイヤトレッド用ゴム組成物。



(式 (1) 中、 n は 1～3 の整数、 m は 1～4 の整数、 l は 2～8 の整数であり、 l の平均値は 2.1～3.5 である)

【請求項 4】 請求項 1、2 または 3 記載のゴム組成物をトレッドに用いてなる空気入りタイヤ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、タイヤトレッド用ゴム組成物および該ゴム組成物からなる空気入りタイヤに関し、詳細には、低燃費性およびウェットグリップ性能に優れたタイヤトレッド用ゴム組成物および該ゴム組成物からなる空気入りタイヤに関する。

【0002】

【従来の技術】

天然ゴムは、合成ゴムと比較して優れた生ゴム強度（グリーンストレングス）

を有しており、加工性に優れている。また、加硫ゴムとしても機械的強度が高く、耐摩耗性に優れているため、トラック／バス用タイヤなど大型タイヤに多く使用されている。しかしながら、天然ゴムは側鎖に分子量の小さなメチル基しかもっておらず、ガラス転移温度（ T_g ）が -50°C と低いため、グリップ性能に劣るという問題があった。このような理由から、乗用車タイヤにおいてはジエン系合成ゴムが多く用いられている。

【0003】

しかしながら、近年、供給問題による石油価格の高騰や石油の枯渇が懸念されているだけでなく、省資源や炭酸ガス排出抑制の規制強化などの環境問題的観点からも、天然素材が見直される風潮にある。タイヤ業界においても例外ではなく、合成ゴムの代替材料として再び天然ゴムが注目されている。天然ゴムを合成ゴムの代替材料として用いるためには、天然ゴムの優れた特性を損なうことなく、低燃費性やグリップ性能などの向上が急務である。

【0004】

また、従来より、ゴム用補強剤としては、カーボンブラックが使用されている。しかし、近年、省エネルギー、省資源の社会的要請の下、とりわけ、自動車の燃費消費を節約するため、コンパウンドゴムの低発熱化も同じに求められるようになってきた。コンパウンドゴムを低発熱化するためには、カーボンブラックの少量充填、あるいは、大粒径カーボンブラックの使用が考えられるが、補強性および耐摩耗性が低下するという問題がある。そこで、コンパウンドゴムの低発熱化充填剤としてシリカを用いる方法が知られており、現在までに多くの特許出願がされている（たとえば、特許文献1参照）。

【0005】

しかしながら、シリカは、その表面官能基であるシラノール基の水素結合により粒子同士が凝集する傾向にあり、ゴム中へのシリカの分散性が低くなり、ムーニー粘度が高く、押し出しなどの加工性に劣るという問題があった。この問題を解決するため、シランカップリング剤が開発されている。シランカップリング剤はこれらのシラノール基と結合してシリカ同士の凝集を防ぎ、加工性を改善するとともに、性能面においてはシランカップリング剤がシリカおよびポリマーと化

学的に結合することにより、転がり抵抗の低減や摩耗性が改善されと考えられている。しかし、これらの目的を達成するためにはシリカとシランカップリング剤を混練り、加工中に化学的に反応させる必要があり、シリカとシランカップリング剤を十分に反応させるためには高温でよく練る方がよいとされている。ところが、シランカップリング剤中のゴムと反応をする官能基部分が混練りなどの加工中にかかる温度によって一部ゴムとの反応を起こしてしまうため、ゲル化といわれるゴム焼けの現象が起こる。しかしながら、ゴム焼けが起こらないような低温で混練りするとシリカとシランカップリング剤の反応が不十分となるという問題点があった。

【 0 0 0 6 】

そのほかの従来技術としては、ゴム製品のヒステリシスロスを小さくするために、脱タンパク天然ゴムを解重合した可塑剤をゴム製品に配合することが知られている（たとえば、特許文献 2 参照）。しかし、タイヤにおいて、加工性、機械的強度などの特性を損なうことなく、さらに低燃費性およびウェットグリップ性能を向上させることが望まれている。

【 0 0 0 7 】

また、高効率で改質された改質天然ゴムおよびその製造方法、および、アレルギーを起こさない改質天然ゴムを提供することを目的として、脱タンパク処理と、不飽和結合を有する有機化合物とのグラフト共重合処理とが施された改質天然ゴムに関する技術が知られている（たとえば、特許文献 3 参照）。しかし、このような改質ゴムを、低燃費性およびウェットグリップ性能を向上させることを目的として、タイヤトレッド用ゴム組成物に使用した例は知られていない。

【 0 0 0 8 】

【特許文献 1】

特開平 3 - 2 5 2 4 3 1 号公報

【特許文献 2】

特開平 9 - 2 4 9 7 1 6 号公報

【特許文献 3】

特許第 3 2 9 4 9 0 3 号公報

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、加工性、機械的強度などの特性を損なうことなく、低燃費性およびウェットグリップ性能に優れたタイヤトレッド用ゴム組成物およびそれをトレッドゴムに用いてなる空気入りタイヤを提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】

前記諸問題を改善すべく鋭意検討した結果、トレッド用ゴム組成物のゴム成分として特定の改質天然ゴムを配合し、トレッド用ゴム組成物として特定のシリカ、およびシランカップリング剤を特定量配合することで、天然ゴムの有する機械的性質などの優れた特性を保持したまま、低燃費性およびウェットグリップ性能に優れることを見だし、本発明に至った。

【0011】

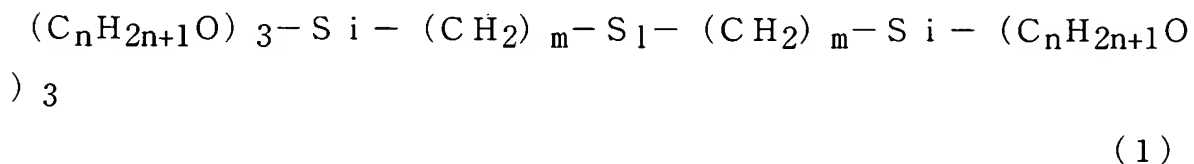
すなわち、本発明は、不飽和結合を有する有機化合物をグラフト共重合した天然ゴムを5重量%以上含むゴム成分100重量部、窒素吸着比表面積が100～300m²/gのシリカ5～150重量部およびシランカップリング剤からなるタイヤトレッド用ゴム組成物であって、前記シランカップリング剤の含有量が前記シリカ重量の1～20重量%であるタイヤトレッド用ゴム組成物に関する。

【0012】

前記タイヤトレッド用ゴム組成物は、前記天然ゴム中のタンパク質が窒素含有率において0.10重量%以下であることが好ましい。

【0013】

前記タイヤトレッド用ゴム組成物は、前記シランカップリング剤が下記化学式(1)を満足することが好ましい。



(式(1)中、nは1～3の整数、mは1～4の整数、lは2～8の整数であり、lの平均値は2.1～3.5である)

【0014】

また、本発明は、前記ゴム組成物をトレッドに用いてなる空気入りタイヤに関する。

【0015】

【発明の実施の形態】

本発明のタイヤトレッド用ゴム組成物は、ゴム成分中に改質された天然ゴムを含み、シリカおよびシランカップリング剤を特定量含む。本発明における改質された天然ゴムとは、不飽和結合を有する有機化合物によりグラフト共重合された天然ゴムのことである。

【0016】

前記改質天然ゴムが、不飽和結合を有する有機化合物によりグラフト共重合された天然ゴムである場合、前記不飽和結合を有する有機化合物としては、ビニルモノマー、ビニリデンモノマー、ビニル芳香族モノマー、ビニリデン芳香族モノマーなどがあげられる。具体的には、メタクリル酸、アクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸-*n*-ブチル、メタクリル酸-*i*-ブチル、メタクリル酸-*tert*-ブチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸セチル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸オレイル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリセロール、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸-*n*-ブチル、アクリル酸-*i*-ブチル、アクリル酸-*tert*-ブチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸セチル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸オレイル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、アクリル酸グリシジル、アクリル酸グリセロールなどのメタクリル酸およびアクリル酸とその誘導体、アクリロニトリル、酢酸ビニル、アクリルアミド、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルピロリドンなどがあげられる。さらに、分子中にビニル基を2個以上有する反応性モノマーも使用できる。分子中にビニル基を2個以上有するモノマーと

しては、メタクリル酸アリル、グリセロールジメタクリレート、1,3-ブタンジオールジメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレートなどの2官能性アクリル系モノマーや、ジビニルベンゼンなどの2官能性ビニルモノマーなどがあげられる。なかでも、モノマーの反応性が優れる点からスチレン、メタクリル酸メチル、アクリル酸メチル、アクリロニトリルが好適に用いられる。

【0017】

本発明におけるグラフト共重合反応は、ラテックス中、天然ゴム溶液中、固形ゴムのいずれの状態で行なってもよい。なかでも、コストや取扱いの容易さなどから、ラテックス中に行なうのが好ましい。ラテックス中に行なう場合、使用する天然ゴムラテックスはとくに制限はなく、市販のアンモニア処理ラテックスおよびフィールドラテックスのいずれをも使用することができる。溶液中で行なう場合、使用する有機溶媒としてはそれ自身が天然ゴムと反応しないものであれば自由に使用でき、例えばベンゼン、クロロベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素やn-ヘプタン、n-ヘキサン、n-ペンタン、n-オクタンなどの脂肪族炭化水素、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、テトラリン、デカリンなどの脂環式炭化水素などが好適に使用される。また塩化メチレンやテトラヒドロフランなども使用することができる。固形ゴムで行なう場合としてはロールや押し出し混練り機などにより直接混練りし、改質することも可能である。

【0018】

本発明で使用される重合開始剤としては、一般にラジカル重合に使用されるものであればとくに制限はなく、例えば過酸化水素、クメンヒドロペルオキシド、tert-ブチルヒドロペルオキシド、ジ-tert-ブチルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、過酸化ベンゾイル、過酸化アセチル、過酸化ラウロイル、2,2-アゾビスイソブチロニトリル、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの過酸化物があげられる。これらの中では、クメンヒドロペルオキシド、tert-ブチルヒドロペルオキシド、過酸化ベンゾイル、2,2-アゾビスイソブチロニトリル、過硫酸アンモニウムなどが好適に用いられる。ラテックス中また

は溶液中でこれら重合開始剤を用いた場合、重合温度は40～120℃、とくに40～80℃が好ましい。温度が低すぎるとグラフト共重合反応の進行が遅く、温度が高すぎると重合体がゲル化するので好ましくない。

【0019】

また、本発明のグラフト共重合反応はレドックス系開始剤を用いることができる。レドックス系開始剤を用いると反応温度を低くすることができるため、重合体のゲル化を抑制することが可能となる。レドックス系開始剤を用いた場合の重合温度は-10～40℃、とくに20～40℃が好ましい。

【0020】

水溶性レドックス系の酸化剤には過硫酸塩、過酸化水素、ヒドロペルオキシドなどの過酸化物があげられ、水溶性の無機還元剤としては Fe^{2+} 塩や亜硫酸水素ナトリウム (NaHSO_3) など、有機還元剤としてはアルコールやポリアミンなどが組み合わされる。非水系レドックス系では、酸化剤としてはヒドロペルオキシド、過酸化ジアルキル、過酸化ジアシルが、還元剤としては第三アミン、ナフテン酸塩、メルカプタン、有機金属化合物 [$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ など] が使用される。具体的な組み合わせ例としては、過酸化水素と Fe^{2+} 塩、過硫酸塩と亜硫酸ナトリウム、クメンヒドロペルオキシドと Fe^{2+} 塩、過酸化ベンゾイルとジメチルアニリン、tert-ブチルヒドロペルオキシドとテトラエチレンペンタミン、過硫酸カリウムと亜硫酸ナトリウムなどがあげられる。

【0021】

ラテックス中または溶液中でのグラフト共重合の反応時間としては、2～10時間が好ましい。

【0022】

ラテックス中で不飽和結合を有する有機化合物をグラフト共重合する場合、有機化合物はあらかじめ乳化剤を添加したラテックス中に加えるか、あるいは有機化合物を乳化した後にラテックス中に加えることができる。乳化剤としては、とくに制限はなく、脂肪酸やアルキルベンゼンスルホン酸、アルキル硫酸エステルなどの金属塩やアンモニウム塩などの陰イオン系界面活性剤、または、アルキル

アミン塩や四級アンモニウム塩などの両性界面活性剤が好適に使用される。

【0023】

不飽和結合を有する有機化合物の添加量は、天然ゴムの添加量（固形分として）の5～100重量%、好ましくは5～80重量%、さらに好ましくは5～60重量%である。有機化合物の添加量が100重量%を超えるとホモポリマーの生成が増加してしまい、グラフト効率が低下するため好ましくない。また、有機化合物の添加量が5重量%未満ではグラフト量が少なくなり、改質による効果が小さくなるため好ましくない。

【0024】

前記改質天然ゴムが不飽和結合を有する有機化合物によりグラフト共重合された天然ゴムである場合、そのグラフト率は、5～50重量%であることが好ましい。グラフト率が5重量%未満では改質効果があり得られない傾向があり、50重量%を超えると耐摩耗性が低下する傾向がある。なお、ここでいうグラフト率は、NMR測定データから5.10ppm付近の天然ゴム由来のメチンプロトンの面積強度Aと、7ppm付近のスチレンフェニル基由来プロトンの面積強度Bを求め、スチレン含有率（面積強度B／（面積強度A＋面積強度B））を求め、ついで、求めたスチレン含有率を用いて、グラフト率（重量%）を下記式により求める。

【0025】

【数1】

$$\text{グラフト率(\%)} = \frac{\text{スチレン含有率} \times \text{重合後の全ポリマー重量(g)}}{\text{仕込んだゴムの重量(g)}} \times 100$$

【0026】

通常の天然ゴムラテックス中には、タンパク質などの非ゴム成分が5～10重量%程度存在している。これらの非ゴム成分、とくにタンパク質が天然ゴムの改質を阻害する原因となり、例えば、グラフト共重合体の場合には、グラフト率およびグラフト効率が低下し、高い改質効果がえられないという問題がある。

【0027】

本発明における改質天然ゴムは、天然ゴム中のタンパク質が窒素含有率において0.10重量%以下まで除去された天然ゴムを使用することが好ましい。窒素含有率が0.10重量%以下まで脱タンパク処理された天然ゴム（以下、脱タンパク天然ゴムともいう。）を用いて改質することにより、天然ゴムの改質を効率よく行なうことが可能となり、高い改質効果が得られるからである。前記改質天然ゴムは、タンパク質量が窒素含有率で0.05重量%以下であることがより好ましく、0.03重量%以下がとくに好ましい。窒素含有率が0.03重量%以下のレベルまで除去された天然ゴムは、ほぼ完全にタンパク質が除去されていると判断される。

【0028】

脱タンパク天然ゴムは、ラテックスにタンパク質分解酵素またはバクテリアを添加してタンパク質を分解させる方法および／または石鹼などの界面活性剤により繰り返し洗浄する方法により製造することができる。

【0029】

前記タンパク質分解酵素としてはとくに限定はなく、細菌由来のもの、糸状菌由来のもの、酵母由来のものいずれでも構わない。これらの中では細菌由来のプロテアーゼを使用するのが好ましい。

【0030】

前記界面活性剤としては、例えば陰イオン性界面活性剤および／または非イオン性界面活性剤が使用可能である。陰イオン性界面活性剤には、例えば、カルボン酸系、スルホン酸系、硫酸エステル系、リン酸エステル系などがあげられる。また、非イオン性界面活性剤としては、例えばポリオキシアルキレンエーテル系、ポリオキシアルキレンエステル系、多価アルコール脂肪酸エステル系、糖脂肪酸エステル系、アルキルポリグリコシドなどが好適に使用される。

【0031】

タンパク質分解酵素で天然ゴムラテックス中のタンパク質を分解させるには、タンパク質分解酵素をフィールドラテックスまたはアンモニア処理ラテックス添加量（固形分として）の約0.001～10重量%の割合で添加することが好ましい。酵素による処理時間としてはとくに限定されないが、数分から1週間程度

処理を行なうことが好ましい。また、ラテックスは攪拌してもよいし、静置でも構わない。また、必要に応じて温度調節を行なってもよく、適当な温度としては、5～90℃、好ましくは20～60℃である。処理温度が90℃を超えると酵素の失活が早く、5℃未満では酵素の反応が進行し難くなる。

【0032】

界面活性剤によるラテックス粒子の洗浄方法としては、酵素未処理のラテックスを洗浄する方法と、酵素処理を完了したラテックスを洗浄する方法とのいずれでもよい。

【0033】

前記界面活性剤は、ラテックス添加量（固形分として）の0.001～15重量%、とくに0.001～10重量%の範囲で添加することが好ましい。洗浄方法としては、酵素未処理のラテックスまたは酵素処理したラテックスに界面活性剤を添加し、遠心分離する方法およびラテックス粒子を凝集させて分離する方法がある。遠心分離してラテックスを洗浄する場合、遠心分離は1回ないし数回行なえばよい。また、天然ゴムを洗浄する際に、合成ゴムまたは合成ラテックスを組み合わせ用いることもできる。

【0034】

本発明のタイヤトレッド用ゴム組成物は、ゴム成分中に前記改質天然ゴムを5重量%以上含み、10重量%以上含むことが好ましい。ゴム成分中に占める前記改質天然ゴムが5重量%未満では、改質天然ゴムを配合する効果が小さくなるため好ましくない。本発明のタイヤトレッド用ゴム組成物は、ゴム成分中に前記改質天然ゴムを5重量%以上含むことにより、該ゴム組成物をタイヤトレッドに使用すると、加工性、機械的強度などの特性を損なうことなく、低燃費性およびウェットグリップ性能に優れた空気入りタイヤが得られる。

【0035】

本発明に使用される改質天然ゴム以外のゴム成分は、天然ゴムおよび／またはジエン系合成ゴムからなるゴム成分が用いられる。本発明において用いられるジエン系合成ゴムとしては、スチレンーブタジエンゴム（SBR）、ブタジエンゴム（BR）、イソプレンゴム（IR）、エチレンープロピレンージエンゴム（E

PDM)、クロロプレンゴム (CR)、アクリロニトリルブタジエンゴム (NBR)、ブチルゴム (IIR) などがあげられる。これらのゴムは単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせてもよい。

【0036】

本発明のタイヤトレッド用ゴム組成物は、シリカを含む。一般にシリカは、湿式法または乾式法により製造されたシリカがあげられるが、本発明に使用されるシリカは、とくに制限されない。

【0037】

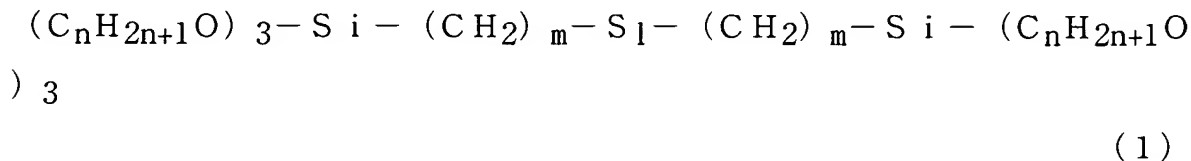
本発明に用いられるシリカは、窒素吸着比表面積 (N_2SA) が $100 \sim 300 m^2/g$ 、好ましくは $130 \sim 280 m^2/g$ である。シリカの N_2SA が $100 m^2/g$ 未満では補強効果が小さく、 $300 m^2/g$ を超えると分散性が低下し、ゴム組成物の発熱性が増大するため好ましくない。

【0038】

前記シリカの配合量は、ゴム成分 100 重量部に対して $5 \sim 150$ 重量部、好ましくは $10 \sim 120$ 重量部、さらに好ましくは $15 \sim 100$ 重量部である。シリカの配合量が 5 重量部未満では十分な低発熱性、ウェットグリップ性能が得られず、 150 重量部を超えると加工性、作業性が低下するため好ましくない。

【0039】

本発明のタイヤトレッド用ゴム組成物は、シランカップリング剤を含む。前記シランカップリング剤の種類としてはとくに限定されないが、下記化学式 (1) で表わされるシランカップリング剤が好適に使用される。



式 (1) 中、 n は $1 \sim 3$ の整数、 m は $1 \sim 4$ の整数、 l は $2 \sim 8$ の整数である。

【0040】

式 (1) 中の l は、ポリスルフィド部の硫黄原子の数であり、前記シランカップリング剤は、 l の平均値が $2.1 \sim 3.5$ であることが好ましい。 l の平均値

が2. 1未満ではシランカップリング剤とゴム成分との反応性が劣る傾向があり、3. 5を超えると加工中などにゲル化を促進してしまうおそれがある。

【0041】

このようなシランカップリング剤としては、例えば、ビス（3-トリエトキシシリルプロピル）ポリスルフィド、ビス（2-トリエトキシシリルエチル）ポリスルフィド、ビス（3-トリメトキシシリルプロピル）ポリスルフィド、ビス（2-トリメトキシシリルエチル）ポリスルフィド、ビス（4-トリエトキシシリルブチル）ポリスルフィド、ビス（4-トリメトキシシリルブチル）ポリスルフィドなどがあげられる。これらのシランカップリング剤の中では、カップリング剤添加効果とコストの両立からビス（3-トリエトキシシリルプロピル）テトラスルフィドなどが好適に用いられる。これらシランカップリング剤は1種、または2種類以上組み合わせて用いてもよい。

【0042】

本発明のタイヤトレッド用ゴム組成物は、シランカップリング剤を前記シリカ重量の1～20重量%配合する。シランカップリング剤の配合量が1重量%未満ではシランカップリング剤を入れた効果が充分でなく、20重量%を超えると、コストが上がる割にカップリング効果が得られず補強性、耐摩耗性が低下するため好ましくない。分散効果、カップリング効果の面から、シランカップリング剤の配合量は、前記シリカ重量の2～15重量%であることが好ましい。

【0043】

なお、本発明のタイヤトレッド用ゴム組成物には、前記改質天然ゴム、ゴム成分、シリカ、シランカップリング剤以外に、必要に応じて、軟化剤、老化防止剤、加硫剤、加硫促進剤、加硫促進助剤などの通常のゴム工業で使用する配合剤を適宜配合することができる。

【0044】

本発明のタイヤトレッド用ゴム組成物は、前記ゴム成分、シリカ、シランカップリング剤などの配合剤を、混合工程において、120～200℃の混練り温度で同時に混練りすることによって得られる。混練り温度が120℃よりも低い温度ではシランカップリング剤の反応性が低く十分な性能が得られず、200℃を

超えるとゴム焼けの現象が起こる。より好ましい混練り温度は、140～180℃である。

【0045】

前記混練り工程における混練り時間は、4～15分が好ましい。混練り時間が4分未満ではシリカなどの薬品の分散が不十分となる傾向があり、15分をこえるとゴム成分が低分子量化して十分な性能が得られないため好ましくない。

【0046】

本発明の空気入りタイヤは、前記ゴム組成物からなるトレッドを有する。該空気入りタイヤは、通常の空気入りタイヤの製造方法により製造できる。すなわち、前記ゴム組成物を未加硫の段階でタイヤのトレッド部の形状に押し出し加工し、タイヤ成形機上で通常の方法により貼り合わせて未加硫タイヤを成形する。この未加硫タイヤを加硫機中で加熱・加圧して空気入りタイヤを得る。このようにして得られた空気入りタイヤは、トレッドに改質された天然ゴムを含むことにより、機械的性質、たとえば耐摩耗性などの特性を損なうことなく、低燃費性およびウェットグリップ性能に優れる。

【0047】

【実施例】

以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが、これは本発明の目的を限定するものではない。

【0048】

以下に、実施例および比較例でゴム材料として使用した各種薬品を示す。

天然ゴム (NR) : RSS # 3

SBR : ジェイエスアール (株) 製の SBR 1502 (スチレン単位量 : 23.5 重量%)

HANR : 野村貿易 (株) 製のハイアンモニアタイプの天然ゴムラテックス Hytex

ポリマー 1～5 : 下記に、各ポリマーの作製方法および分析内容を示す。シリカ : デグッサ社製のウルトラジル (Ultrasil) VN3 (N₂SA : 210 m²/g)

シランカップリング剤A：デグッサ社製のSi69（1の平均値：3.8）（ビス（3-トリエトキシシリルプロピル）テトラスルフィド）

シランカップリング剤B：デグッサ社製のSi266（1の平均値：2.2）（ビス（3-トリエトキシシリルプロピル）ジスルフィド）

老化防止剤：大内新興化学工業（株）製のノクラック6C（N-（1,3-ジメチルブチル）-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン）

ステアリン酸：日本油脂（株）製のステアリン酸

酸化亜鉛：三井金属鉱業（株）製の亜鉛華1号

硫黄：鶴見化学（株）製の粉末硫黄

加硫促進剤TBBS：大内新興化学工業（株）製のノクセラーNS（N-tert-ブチル-2-ベンゾチアジル・スルフェンアミド）

加硫促進剤DPG：大内新興化学工業（株）製のノクセラーD（N,N'-ジフェニル・グアニジン）

【0049】

ポリマー1～5の作製方法

ポリマー1

ガスリー社（マレーシア）製の高アンモニアタイプの天然ゴムラテックス（固形分60.2%）を使用した。該天然ゴムラテックスを固形ゴム分が10%になるよう希釈し、0.12%のナフテン酸ソーダ水溶液で安定化した。これにリン酸二水素ナトリウムを用いてpHを9.2に調製した後、アルカラーゼ2.0Mを固形のゴム分10gに対して0.78gの割合で加えた。さらにpHを9.2に再調製した後、37℃で24時間維持した。

【0050】

酵素処理を完了したラテックスにノニオン系界面活性剤であるエマルゲン810（花王（株）製）の1%水溶液を加えてゴム濃度を8%に調製した後、11,000rpmで30分間遠心分離した。生じたクリーム状留分をエマルゲン810の1%水溶液に分散させ、ゴム濃度が約8%になるように調製した後、再度遠心分離をした。この操作をさらにもう一度繰り返した後、得られたクリーム状留分を蒸留水に分散し、固形ゴム分60%の脱タンパクゴムラテックス（ポリマー

1) を調製した。

【0051】

ポリマー 2

攪拌棒、滴下ロート、窒素導入管およびコンデンサーを備えた 500 ml の 4 つ口フラスコに、ハイアンモニアタイプの天然ゴム（野村貿易（株）製、Hytex）（固形分 60%）を 150 g 入れ、蒸留水で固形分が 30% になるまで希釈した。窒素雰囲気下で攪拌しながら、アニオン系界面活性剤エマルゲン E70C（花王（株）製）の 10 重量%水溶液を 0.45 g、重合開始剤 tert-ブチルヒドロペルオキシドの 70%水溶液 0.6 g を加えた後、スチレン 9.0 g をゆっくりと滴下した。滴下終了後、テトラエチレンペンタミン 0.88 g を加え、30℃で 3 時間反応させて、スチレンがグラフト共重合した改質天然ゴムラテックス（ポリマー 2）を得た。

【0052】

ポリマー 3

スチレンの量を 18 g にしたほかは、ポリマー 2 と同様にしてスチレンがグラフト共重合した改質天然ゴムラテックス（ポリマー 3）を得た。

【0053】

ポリマー 4

ラテックスをポリマー 1 で調製した脱タンパク天然ゴムラテックスにしたほかは、ポリマー 2 と同様にしてスチレンがグラフト共重合した改質天然ゴムラテックス（ポリマー 4）を得た。

【0054】

ポリマー 5

ラテックスをポリマー 1 で調製した脱タンパク天然ゴムラテックスに、スチレン量を 18 g にしたほかは、ポリマー 2 と同様にしてスチレンがグラフト共重合した改質天然ゴムラテックス（ポリマー 5）を得た。

【0055】

分析用サンプルの調製

それぞれ得られたポリマーラテックス 1～5 および前記 HANR をガラス板上

に流延し、室温で乾燥させた後、減圧下で乾燥させた。乾燥後、ポリマー 1～5 および HANR はアセトンと 2-ブタノンの混合溶媒 (3:1) で抽出し、ホモポリマーなどの不純物を除去した。得られた各サンプルに対して、以下に示す分析を行なった。

【0056】

(窒素含有率)

ゲルダール試験法により窒素含有率 (重量%) を測定した。

【0057】

(IR)

パーキンエルマー製のフーリエ変換赤外分光装置を用いて赤外線吸収スペクトルを測定し、ポリマー 2～5 は、天然ゴムにスチレンがグラフト共重合していることをそれぞれ確認した。

【0058】

(^1H -NMR)

日本電子 (株) 製の ^1H -NMR 装置を用いて測定した。測定溶媒として重クロロホルムを用いた。 ^1H -NMR の測定結果より、以下に示す「グラフト率」および「グラフト効率」を、それぞれ求めた。

【0059】

(グラフト率)

5. 10 ppm 付近の天然ゴム由来のメチンプロトンの面積強度 A と 7 ppm 付近のスチレンフェニル基由来プロトンの面積強度 B との比から、スチレン含有率 (面積強度 B / (面積強度 A + 面積強度 B)) を求めた。求めたスチレン含有率を用いて、グラフト率 (重量%) を、下記式により求めた。

【0060】

【数 2】

$$\text{グラフト率(\%)} = \frac{\text{スチレン含有率} \times \text{重合後の全ポリマー重量(g)}}{\text{仕込んだゴムの重量(g)}} \times 100$$

【0061】

(グラフト効率)

グラフト効率(重量%)は、下記式により求めた。

【0062】

【数3】

$$\text{グラフト効率(\%)} = \frac{\text{グラフト重合したモノマーの重量}}{\text{重合したモノマーの全重量}} \times 100$$

【0063】

ポリマー1～5およびHANRの分析結果を表1に示す。

【0064】

加硫ゴム用サンプルの調製

前記作製方法により得られたポリマー1～7のラテックスについて、各ラテックス中にギ酸またはメタノールを少しずつ加え、ゴム分のみを凝固させた後、蒸留水で数回洗浄し、乾燥させた。得られた乾燥物を、ポリマー1～7として後述の実施例／比較例の各配合に使用した。

【0065】

実施例1～4および比較例1～3

表2に示す配合処方にしたがって、硫黄および加硫促進剤以外の薬品を150℃で4分間混練り配合し、ついで硫黄および加硫促進剤を添加し混練り配合し、各種供試ゴム組成物を得た。これらの配合物を170℃で20分間プレス加硫して加硫物を得、これらについて以下に示す各特性の試験を行なった。

【0066】

(加工性)

JIS K6300に定められたムーニー粘度の測定法にしたがい、130℃で測定した。

比較例1のムーニー粘度(ML₁₊₄)を100とし、下記計算式で加工性を指数表示した。指数が大きいほどムーニー粘度が低く、加工性に優れている。

$$\text{加工性指数} = (\text{比較例1のML}_{1+4} / \text{各配合のML}_{1+4}) \times 100$$

【0067】

(転がり抵抗特性)

粘弾性スペクトロメーターVES（（株）岩本製作所製）を用いて、温度70℃、初期歪み10%、動歪み2%の条件下で各配合の $\tan \delta$ を測定し、比較例1の $\tan \delta$ を100として、下記計算式で転がり抵抗特性を指数表示した。指数が大きいほど転がり抵抗が低く、転がり抵抗特性が優れる。

$$\text{転がり抵抗特性指数} = (\text{比較例1の} \tan \delta / \text{各配合の} \tan \delta) \times 100$$

【0068】

(耐摩耗性試験)

ランボン摩耗試験機にて、温度20℃、スリップ率20%、試験時間5分間の条件でランボン摩耗量を測定し、各配合の容積損失を計算し、比較例1の損失量を100として下記計算式で耐摩耗性を指数表示した。指数が大きいほど耐摩耗性が優れる。

$$\text{耐摩耗性指数} = (\text{比較例1の損失量} / \text{各配合の損失量}) \times 100$$

【0069】

(ウェットスキッド試験)

スタンレー社製のポータブルスキッドテスターを用いてASTM E303-83の方法にしたがって最大摩擦係数を測定し、比較例1の測定値を100として下記計算式でウェットスキッド性能を指数表示した。指数が大きいほどウェットスキッド性能が優れる。

$$\text{ウェットスキッド性能指数} = (\text{各配合の数値} / \text{比較例1の数値}) \times 100$$

【0070】

結果を表2に示す。

【0071】

実施例5～8および比較例4～6

表3に示す配合にしたがって、実施例1～4および比較例1～3と同様にして各種加硫物を得、これらについて、比較例4を基準（100）にした以外は実施例1～4および比較例1～3と同様の試験を行なった。

【0072】

結果を表3に示す。

【0073】

実施例 9～12 および比較例 7～9

表 4 に示す配合にしたがって、実施例 1～4 および比較例 1～3 と同様にして各種加硫物を得、これらについて、比較例 7 を基準（100）にした以外は実施例 1～4 および比較例 1～3 と同様の試験を行なった。

【0074】

結果を表 4 に示す。

【0075】

実施例 13～16 および比較例 10～12

表 5 に示す配合にしたがって、実施例 1～4 および比較例 1～3 と同様にして各種加硫物を得、これらについて、比較例 10 を基準（100）にした以外は実施例 1～4 および比較例 1～3 と同様の試験を行なった。

【0076】

結果を表 5 に示す。

【0077】

【表 1】

表 1

	窒素含有率 (重量%)	グラフト率 (重量%)	グラフト効率 (重量%)
HANR	0.4	—	—
ポリマー 1	0.025	—	—
ポリマー 2	0.39	5.39	57.1
ポリマー 3	0.4	8.09	66.3
ポリマー 4	0.025	6.09	70.2
ポリマー 5	0.024	9.99	74.4

【0078】

【表 2】

表 2

		実 施 例				比 較 例		
		1	2	3	4	1	2	3
配 合 (重 量 部)	SBR	70	70	70	70	70	70	70
	NR	—	—	—	—	30	—	—
	HANR	—	—	—	—	—	30	—
	ポリマー 1	—	—	—	—	—	—	30
	ポリマー 2	30	—	—	—	—	—	—
	ポリマー 3	—	30	—	—	—	—	—
	ポリマー 4	—	—	30	—	—	—	—
	ポリマー 5	—	—	—	30	—	—	—
	シリカ	50	50	50	50	50	50	50
	シランカップリング剤A	5	5	5	5	5	5	5
	シランカップリング剤B	—	—	—	—	—	—	—
	老化防止剤	1	1	1	1	1	1	1
	ステアリン酸	2	2	2	2	2	2	2
	酸化亜鉛	3	3	3	3	3	3	3
	硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	加硫促進剤TBBS	1	1	1	1	1	1	1
	加硫促進剤DPG	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
物 性	加工性	102	101	104	103	100	103	105
	転がり抵抗特性	103	102	105	104	100	101	102
	耐摩耗性	101	102	100	101	100	100	97
	ウェットスキッド性能	102	104	103	106	100	99	100

【0079】

【表 3】

表 3

		実 施 例				比 較 例		
		5	6	7	8	4	5	6
配 合 (重 量 部)	NR	—	—	—	—	100	—	—
	HANR	—	—	—	—	—	100	—
	ポリマー 1	—	—	—	—	—	—	100
	ポリマー 2	100	—	—	—	—	—	—
	ポリマー 3	—	100	—	—	—	—	—
	ポリマー 4	—	—	100	—	—	—	—
	ポリマー 5	—	—	—	100	—	—	—
	シリカ	50	50	50	50	50	50	50
	シランカップリング剤A	5	5	5	5	5	5	5
	シランカップリング剤B	—	—	—	—	—	—	—
	老化防止剤	1	1	1	1	1	1	1
	ステアリン酸	2	2	2	2	2	2	2
	酸化亜鉛	3	3	3	3	3	3	3
	硫黄	2	2	2	2	1.5	2	2
	加硫促進剤TBBS	1	1	1	1	1	1	1
	加硫促進剤DPG	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
物 性	加工性	103	102	104	103	100	102	104
	転がり抵抗特性	103	102	105	104	100	101	103
	耐摩耗性	102	103	101	102	100	100	96
	ウェットグリップ性能	104	106	106	108	100	99	101

【0080】

【表 4】

表 4

		実 施 例				比 較 例			
		9	10	11	12	7	1	8	9
配 合 (重 量 部)	SBR	70	70	70	70	70	70	70	70
	NR	—	—	—	—	30	30	—	—
	HANR	—	—	—	—	—	—	30	—
	ポリマー 1	—	—	—	—	—	—	—	30
	ポリマー 2	30	—	—	—	—	—	—	—
	ポリマー 3	—	30	—	—	—	—	—	—
	ポリマー 4	—	—	30	—	—	—	—	—
	ポリマー 5	—	—	—	30	—	—	—	—
	シリカ	50	50	50	50	50	50	50	50
	シランカップリング剤A	—	—	—	—	—	5	—	—
	シランカップリング剤B	5	5	5	5	5	—	5	5
	老化防止剤	1	1	1	1	1	1	1	1
	ステアリン酸	2	2	2	2	2	2	2	2
	酸化亜鉛	3	3	3	3	3	3	3	3
	硫黄	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.5	1.7	1.7
	加硫促進剤TBBS	1	1	1	1	1	1	1	1
	加硫促進剤DPG	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
物 性	加工性	102	101	105	103	100	94	102	104
	転がり抵抗特性	102	101	105	104	100	101	101	102
	耐摩耗性	101	102	101	102	100	100	100	97
	ウェットスキッド性能	102	104	103	106	100	101	99	100

【0081】

【表 5】

表 5

		実 施 例				比 較 例			
		1 3	1 4	1 5	1 6	1 0	4	1 1	1 2
配 合 (重 量 部)	NR	—	—	—	—	100	100	—	—
	HANR	—	—	—	—	—	—	100	—
	ポリマー 1	—	—	—	—	—	—	—	100
	ポリマー 2	100	—	—	—	—	—	—	—
	ポリマー 3	—	100	—	—	—	—	—	—
	ポリマー 4	—	—	100	—	—	—	—	—
	ポリマー 5	—	—	—	100	—	—	—	—
	シリカ	50	50	50	50	50	50	50	50
	シランカップリング剤A	—	—	—	—	—	5	—	—
	シランカップリング剤B	5	5	5	5	5	—	5	5
	老化防止剤	1	1	1	1	1	1	1	1
	ステアリン酸	2	2	2	2	2	2	2	2
	酸化亜鉛	3	3	3	3	3	3	3	3
	硫黄	2	2	2	2	1.7	1.5	2	2
	加硫促進剤TBBS	1	1	1	1	1	1	1	1
	加硫促進剤DPG	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
物 性	加工性	104	102	104	102	100	92	102	104
	転がり抵抗特性	102	101	104	103	100	101	101	103
	耐摩耗性	102	103	101	102	100	100	99	96
	ウェットスキッド性能	103	104	105	107	100	101	99	101

【0082】

特定の改質天然ゴムであるポリマー 2～5を使用した実施例 1～4、5～8、9～12 および 13～16 は、通常の天然ゴムを配合した比較例 1、4、7 および 10 と比べて、それぞれ加工性を損なうことなく、転がり抵抗、耐摩耗性およびウェットグリップ性能が向上した。

【0083】

ゴム成分に HANR を使用した比較例 2、5、8 および 11 では、ウェットグリップ性能が低下し、ゴム成分に改質されていないポリマー 1 を使用した比較例 3、6、9 および 12 では、耐摩耗性が低下した。

【0084】

【発明の効果】

本発明によれば、請求項 1、2 または 3 記載のタイヤトレッド用ゴム組成物をタイヤトレッドに使用することにより、加工性を損なうことなく、転がり抵抗を低減させ、耐摩耗性およびウェットグリップ性能の優れた空気入りタイヤが得られる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 加工性、機械的強度などの特性を損なうことなく、低燃費性およびウェットグリップ性能に優れたタイヤトレッド用ゴム組成物およびそれをトレッドゴムに用いてなる空気入りタイヤを提供する。

【解決手段】 不飽和結合を有する有機化合物をグラフト共重合した天然ゴムを5重量%以上含むゴム成分100重量部、窒素吸着比表面積が100～300 m²/gのシリカ5～150重量部およびシランカップリング剤からなるタイヤトレッド用ゴム組成物であって、前記シランカップリング剤の含有量が前記シリカ重量の1～20重量%であるタイヤトレッド用ゴム組成物、および該ゴム組成物からなる空気入りタイヤ。

【選択図】 なし

特願 2002-352997

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000183233]

1. 変更年月日

1994年 8月17日

[変更理由]

住所変更

住 所

兵庫県神戸市中央区脇浜町3丁目6番9号

氏 名

住友ゴム工業株式会社